

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И УРАВНЕНИЯ КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Москва
2013

Составители: А. С. Гродский, К. И. Киенская, Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров.
УДК 541.18(038)

ББК 24.6я2

О-75

Рецензент:

Кандидат химических наук, доцент Российского химико-технологического
университета имени Д. И. Менделеева

В. В. Белик

Основные понятия и уравнения коллоидной химии.

О-75 Составители: А. С. Гродский, К. И. Киенская, Н. Н. Гаврилова, В. В. Назаров. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. – 40 с.

Данное пособие включает в себя основные понятия, уравнения, правила и законы, которые необходимы для изучения курса коллоидной химии, читаемому для студентов всех специальностей РХТУ им. Д. И. Менделеева. Материал пособия знакомит с основными поверхностными явлениями и дисперсными системами, дополнен краткими комментариями и пояснениями.

Предназначено для студентов, аспирантов, изучающих курс коллоидной химии. Представленный в пособии материал в краткой и доступной форме позволяет усвоить основные понятия и закономерности коллоидной химии.

УДК 541.18(038)

ББК 24,6я2

Учебное издание

**ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И УРАВНЕНИЯ
КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ**

СОСТАВИТЕЛИ:

ГРОДСКИЙ Александр Сергеевич
КИЕНСКАЯ Карина Игоревна
ГАВРИЛОВА Наталья Николаевна
НАЗАРОВ Виктор Васильевич

Редактор Н. А. Заходякина

Подписано в печать 20.12.2013. Формат 60×84 1/16.

Усл. печ. л. 2,32. Уч.-изд. л. 2,25. Тираж 100 экз. Заказ

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Издательский центр

Адрес университета и издательского центра:

125047 Москва, Миусская пл., 9

©Российский химико-технологический
университет им. Д. И. Менделеева, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	4
1. Основные обозначения	5
2. Глоссарий.....	7
3. Основные уравнения, законы и правила.....	24

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Коллоидная химия» («Поверхностные явления и дисперсные системы») – это один из общих курсов фундаментальной подготовки, которые являются определяющими для химика любой специальности. Закономерности, которые рассматривает коллоидная химия, нашли приложение во многих областях химической промышленности. Это приводит к появлению новых терминов и обозначений. Часто одно и то же явление получает различные названия или, наоборот, – один и тот же термин в разных областях имеет различные значения. Дополнительную сложность представляет иностранная переводная литература, в которой зачастую термины, употребляемые переводчиками, не соответствуют традиционной отечественной терминологии. Это затрудняет правильное восприятие материала студентами, поскольку многие термины настолько широко используются, что в большинстве учебных изданий их определения отсутствуют.

В коллоидной химии существует большое количество уравнений, теорий, правил, классификаций, которые названы по фамилиям учёных, работавших в этой области. Иногда эти названия отражают суть уравнения (теории, правила и пр.), например, «фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса для межфазной поверхности», но зачастую эти тривиальные названия либо не несут подобной информации (например, «уравнение Гиббса–Гельмгольца») или же часто употребляются в сокращённом виде (например, «фундаментальное уравнение Гиббса»). Это затрудняет их понимание и запоминание студентами, а в некоторых случаях даже имеет место негативный эффект – часто бывает так, что один и тот же учёный плодотворно работал во многих областях коллоидной химии и его имя увековечено в названиях нескольких уравнений, относящихся к различным темам.

Данное пособие предлагается учащимся для облегчения усвоения курса коллоидной химии. Оно включает основные именные уравнения, теории, правила и глоссарий.

Авторы надеются, что данное пособие будет полезно студентам РХТУ им. Д. И. Менделеева, а также студентам других учебных заведений, изучающих коллоидную химию.

1. ОСНОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

A – абсолютная адсорбция

A_{∞} – ёмкость адсорбционного монослоя

B – коэффициент трения

c – концентрация

d – диаметр

f – коэффициент растекания

G – энергия Гиббса

h – расстояние (высота)

K – константа уравнения Ленгмюра

k_B – постоянная Больцмана

M – молярная масса

N_A – число Авогадро

P – механическое напряжение

p – давление

Q – доля частиц (в процентах)

R – универсальная газовая постоянная

r – радиус

S – энтропия

s – площадь поверхности

$s_{уд}$ – удельная поверхность

T, t – температура

Γ – гиббсовская адсорбция

V, v – объём

V_M – молярный объём

W – работа

z – заряд иона

u – линейная скорость

ДЭС – двойной электрический слой

ПАВ – поверхностно-активное вещество

$\dot{\gamma}$ – скорость деформации

$\bar{\Delta}$ – среднее смещение (сдвиг) по выбранному направлению

δ – толщина поверхностного (адсорбционного) слоя

ε – относительная диэлектрическая проницаемость

ε_0 – электрическая постоянная

ζ – электрокинетический потенциал (дзета-потенциал)

η – вязкость

μ – химический потенциал

ν – число частиц в единице объёма (частичная концентрация)

ρ – плотность

σ – поверхностное (межфазное) натяжение

τ – время

2. ГЛОССАРИЙ

Агрегация – образование контактов между частицами дисперсной фазы при потере дисперсной системой агрегативной устойчивости.

Адагуляция – образование контактов между частицами дисперсной фазы и макроповерхностью.

Адгезия – межфазное взаимодействие между приведёнными в контакт конденсированными фазами разной природы.

Адсорбат – вещество, которое перераспределяется между объёмной фазой и поверхностным слоем (при адсорбции).

Адсорбент – конденсированная фаза, формирующая поверхность в адсорбционной системе (твёрдая фаза в системах т–ж и т–г; жидкая фаза в системах ж–ж и ж–г).

Адсорбционный потенциал – работа переноса 1 моль пара, находящегося в равновесии с жидким адсорбатом в отсутствии адсорбента, в равновесную с адсорбентом паровую фазу.

Адсорбция – явление самопроизвольного перераспределения компонентов системы между объёмной фазой и поверхностным слоем.

Адсорбция абсолютная – количество адсорбата, находящееся в поверхностном слое, отнесённое к единице площади поверхности или к единице массы адсорбента.

Адсорбция гиббсовская (избыточная адсорбция) – избыток адсорбата в объёме поверхностного слоя по сравнению с его количеством в таком же объёме объёмной фазы, отнесённый к единице площади поверхности или к единице массы адсорбента.

Адсорбции изобара – зависимость величины адсорбции от температуры при постоянном парциальном давлении паров адсорбата.

Адсорбции изопикна – зависимость величины адсорбции от температуры при постоянной концентрации адсорбата.

Адсорбции изостера – зависимость концентрации (парциального давления) адсорбата от температуры при постоянной величине адсорбции.

Адсорбции изотерма – зависимость величины адсорбции от концентрации или парциального давления адсорбата при постоянной температуре.

Адсорбция ионообменная – происходит за счёт обмена катионами или анионами между адсорбентом и раствором.

Адсорбция мономолекулярная – адсорбция, при которой на поверхности адсорбента формируется не более чем мономолекулярный слой адсорбата.

Адсорбция полимолекулярная – адсорбция, при которой на поверхности адсорбента формируется полимолекулярный слой из молекул адсорбата.

Адсорбция физическая – адсорбция, обусловленная действием сил физической природы.

Адсорбция химическая (хемосорбция) – происходит в результате образования химической связи между адсорбатом и адсорбентом.

Активность поверхностная – параметр, количественно характеризующий способность вещества снижать поверхностное натяжение растворителя при данной температуре (частная производная от поверхностного натяжения по концентрации растворённого вещества при его концентрации, стремящейся к нулю, взятая с обратным знаком).

Амфолит – ионит (адсорбент), способный при ионообменной адсорбции обмениваться как катионами, так и анионами.

Анализ дисперсионный – установление распределения частиц дисперсной фазы по размерам (определение среднего размера частиц).

Анализ седиментационный – метод дисперсионного анализа (определение дисперсного состава), в основе которого лежит определение размеров частиц по скорости осаждения частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсионной среде.

Анионит – ионит (адсорбент), обменивающийся анионами при ионообменной адсорбции.

Атомные контакты (точечные) – непосредственные контакты между частицами по нескольким атомным ячейкам, возникающие при коагуляции (структурообразовании) за счёт прорыва адсорбционно-сольватных слоёв.

Аэрозоль – дисперсная система с газообразной дисперсионной средой, в которой диспергированы капли жидкости или твёрдые частицы.

Баланс гидрофильно-липофильный – характеристика коллоидных поверхностно-активных веществ (ПАВ), отражающая соотношение между гидрофильными свойствами полярной группы молекулы ПАВ и липофильными свойствами её углеводородного радикала.

Бингама модель – реологическая модель вязкопластического твёрдообразного тела, представляющая собой соединённые параллельно элементы (модели) Ньютона и Сен-Венана–Кулона, к которым последовательно присоединён элемент Гука.

Бингама тело – вязкопластичное тело, проявляющее упругие или вязкие свойства в зависимости от напряжения сдвига.

Броуновское движение – хаотическое движение частиц (капель) дисперсной фазы в ультрамикрорегетерогенных системах, имеющее тепловую природу.

Ван-дер-Ваальса силы – силы межмолекулярного (и межатомного) взаимодействия с энергией 10–20 кДж/моль. Включают в себя три типа взаимодействия: дисперсионное, индукционное и ориентационное. Дисперсионное взаимодействие (силы Лондона) проявляются между неполярными молекулами за счёт возникновения флуктуаций электронной плотности, которые приводят к появлению мгновенного диполя и наведению диполя в другой молекуле. Индукционное взаимодействие (силы Дебая) проявляется при взаимодействии полярной и неполярной молекулы за счёт индуцирования полярной молекулой диполя в неполярной. Ориентационное взаимодействие (силы Кeesома) реализуется при взаимодействии молекул, имеющих собственный постоянный диполь.

Время половинной коагуляции – время, по истечении которого первичная частичная концентрация в результате агрегации (коагуляции) частиц уменьшается в два раза.

Вещества поверхностно-активные (ПАВ) – органические вещества, молекулы которых имеют дифильное строение; понижают поверхностное (межфазное) натяжение в результате адсорбции.

Вещества поверхностно-активные амфотерные – вещества, молекулы которых содержат как кислотную (обычно карбоксильную) группу, так и основную (обычно аминогруппу), поэтому в зависимости от pH раствора они проявляют свойства или анионных ПАВ (при $\text{pH} > 9$), или катионных ПАВ (при $\text{pH} < 4$), или неионогенных ПАВ (при $\text{pH} 4\text{--}9$).

Вещества поверхностно-активные анионные – вещества, диссоциирующие в растворах с образованием поверхностно-активного аниона (например, соли карбоновых кислот).

Вещества поверхностно-активные истинно растворимые (ПАВ) – поверхностно-активные вещества, не способные к мицеллообразованию, т.е. при любых концентрациях образующие истинные растворы.

Вещества поверхностно-активные катионные – вещества, диссоциирующие в растворах с образованием поверхностно-активного катиона (например, соли четвертичных аммониевых оснований).

Вещества поверхностно-активные неионогенные – поверхностно-активные вещества, молекулы которых не диссоциируют в растворах.

Вещества поверхностно-инактивные – вещества, не адсорбирующиеся на границе раздела фаз и повышающие поверхностное (межфазное) натяжение (неорганические кислоты, соли и основания).

Высота гипсометрическая – высота, на которой частичная концентрация в дисперсной системе уменьшается в e раз (является мерой термодинамической седиментационной устойчивости системы).

Высота капиллярного поднятия – высота, на которую поднимается (опускается) жидкость под действием капиллярных сил (лапласовского давления).

Вязкость (внутреннее трение) – свойство жидкостей и газов оказывать сопротивление необратимому перемещению одной их части относительно другой при сдвиге и других видах деформации. Количественно вязкость характеризуют отношением напряжения сдвига к скорости деформации (см. уравнение Ньютона). Этот параметр называется динамической вязкостью. Величина, обратная вязкости, называется текучестью.

Вязкость ньютоновская – динамическая вязкость, определяемая по уравнению Ньютона (как отношение напряжения к скорости сдвига) и учитывающая все виды сопротивления течению жидкости.

Вязкость относительная – отношение вязкости дисперсной системы (раствора полимера) к вязкости дисперсионной среды (растворителя)

Вязкость приведённая – отношение удельной вязкости к концентрации дисперсной системы (раствора полимера).

Вязкость удельная – разность вязкостей дисперсной системы (раствора полимера) и дисперсионной среды (растворителя), деленная на вязкость дисперсионной среды (растворителя).

Вязкость характеристическая – результат экстраполяции концентрационной зависимости приведенной вязкости к нулевому значению концентрации дисперсной системы (раствора полимера).

Вязкость эффективная – вязкость неньютоновской системы, рассчитанная по уравнению Ньютона.

Гамакера константа – параметр, входящий в уравнение для расчёта молекулярной составляющей энергии взаимодействия двух частиц дисперсной фазы; зависит от природы взаимодействующих частиц.

Гартли мицеллы – сферические мицеллы, которые образуются в водных растворах поверхностно-активных веществ по достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Гелирование – образование в дисперсной системе пространственной сетки (каркаса, структуры), удерживающей всю дисперсионную среду.

Гель (студень) – твёрдообразная структурированная дисперсная система, в которой частицы образуют пространственный каркас (сетку) во всём объеме системы.

Гельмгольца слой (адсорбционный слой) – плотный слой из противоионов в ДЭС, прилегающий к заряженной потенциалопределяющими ионами межфазной поверхности и удерживаемый у неё за счёт электростатических сил и адсорбционного взаимодействия.

Гельмгольца толщина слоя (адсорбционного) – принимается равной радиусу гидратированных ионов, составляющих этот слой.

Гетерокоагуляция – взаимная коагуляция частиц разной природы.

Гетерогенность – многофазность (признак объекта коллоидной химии, указывает на наличие межфазной поверхности).

Гиббса–Кюри принцип – гласит, что термодинамически устойчивой является та форма тела, при которой система обладает наименьшей поверхностной энергией.

Гидрозоль – ультрамикроретерогенная система, состоящая из водной дисперсионной среды и твёрдой дисперсной фазы, размеры частиц которой лежат в пределах 1–100 нм.

Гистерезис смачивания – различие краевых углов натекания и оттекания .

Гуи слой (диффузный слой) – слой из противоионов в ДЭС, не вошедших в слой Гельмгольца, находящийся в растворе, примыкающем к межфазной поверхности, в котором электрический потенциал по мере удаления от поверхности уменьшается по экспоненте.

Гуи толщина слоя (диффузного) – принимается как расстояние, на котором потенциал диффузного слоя уменьшается в число раз, равное основанию натуральных логарифмов (в e раз).

Гука идеально упругое тело – моделируется упруго деформирующейся спиральной пружиной, деформация которой подчиняется закону Гука.

Давление избыточное внутреннее (капиллярное давление) – разность давлений внутри тела с искривлённой поверхностью и внутри того же тела с плоской поверхностью.

Давление поверхностное – давление адсорбционной плёнки (разность поверхностных натяжений растворителя и раствора).

Десорбция – явление, обратное адсорбции (переход адсорбата из поверхностного слоя в объёмную фазу).

Деформация – относительное смещение точек системы, при котором не нарушается её сплошность.

Дзета-потенциал (электрокинетический потенциал, -потенциал) – потенциал, возникающий на плоскости скольжения при отрыве части диффузного слоя.

Диализ – метод разделения компонентов раствора, основанный на различной скорости диффузии их через мембрану.

Диспергирование – метод получения дисперсных систем путём дробления или измельчения конденсированных тел.

Дисперсность – признак объекта коллоидной химии и одновременно параметр, характеризующий степень раздробленности дисперсной фазы, определяемый как величина, обратная определяющему (минимальному) размеру элемента дисперсной фазы.

Диффузия – самопроизвольный процесс переноса вещества, обусловленный градиентом химического потенциала (концентрации молекул, коллоидных частиц), приводящий, в частности, к выравниванию концентраций в системе.

Дилатансия – увеличение вязкости системы при возрастании напряжения или скорости сдвига.

Ёмкость (интегральная) двойного электрического слоя – отношение плотности заряда к величине электрического потенциала.

Желеобразование – (см. гелирование).

Жидкость неньютоновская – жидкость, течение которой не подчиняется уравнению Ньютона. Вязкость такой жидкости зависит от напряжения (скорости) сдвига.

Жидкость ньютоновская – жидкость, течение которой подчиняется уравнению Ньютона. Вязкость такой жидкости не зависит от напряжения (скорости) сдвига и является постоянной при данной температуре.

Жидкость псевдопластическая – неньютоновская жидкость, течение которой сопровождается ориентацией частиц в потоке (дисперсные системы с анизометричными частицами, разбавленные растворы полимеров), в результате чего вязкость системы уменьшается при увеличении напряжения или скорости сдвига.

Зародыш новой фазы – первичная частица (капля, пузырёк), образующаяся в результате конденсации (кристаллизации) в пересыщенной системе.

Зародышеобразование – образование зародышей новой фазы в системе, находящейся в пересыщенном состоянии (реализуется в конденсационном методе получения дисперсных систем).

Золь – ультрамикрорегетерогенная (коллоидная) дисперсная система, в которой частицы твёрдой дисперсной фазы распределены в жидкой дисперсионной среде.

Изотерма двухмерного давления – зависимость поверхностного давления адсорбционной плёнки (разности поверхностного натяжения растворителя и раствора ПАВ) от величины площади поверхности, занимаемой одним молекул ПАВ (или одной молекулой ПАВ).

Изотерма поверхностного натяжения растворов ПАВ – зависимость величины поверхностного натяжения растворов от концентрации ПАВ при постоянной температуре.

Ионит органический (ионообменная смола) – сшитый полиэлектролит, способный к ионному обмену, с помощью которого осуществляется извлечение (адсорбция) из растворов определённых ионов.

Ионы потенциалопределяющие – ионы, располагающиеся непосредственно на границе раздела контактирующих фаз при формировании двойного электрического слоя (ионы, определяющие знак заряда поверхности).

Гистерезис капиллярно-конденсационный – несовпадение изотерм адсорбции и десорбции при адсорбции паров в мезопорах (переходных порах).

Катионит – адсорбент (ионит), способный обмениваться катионами (при ионообменной адсорбции).

Кельвина эффект – (см. перегонка изотермическая).

Кельвина–Фойгта модель – реологическая модель вязкоупругого твёрдого тела, которую представляют в виде параллельно соединённых элементов (моделей) Гука и Ньютона.

Коагуляция – сцепление частиц (образование агрегатов, слияние капель) в свобододисперсных системах при потере ими агрегативной устойчивости, в результате чего поверхностная энергия уменьшается.

Коагуляция быстрая – коагуляция, протекающая в отсутствие потенциального барьера, при котором все столкновения частиц приводят к их агрегации.

Коагуляция концентрационная – коагуляция лиофобных дисперсных систем, происходящая при введении в них индифферентного электролита вследствие сжатия диффузной части двойного электрического слоя и последующего уменьшения сил электростатического отталкивания.

Коагуляция медленная – коагуляция лиофобных дисперсных систем, при которой не каждое столкновение частиц является эффективным, что обуславливается наличием потенциального барьера, препятствующего их агрегации.

Коагуляция нейтрализационная – коагуляция лиофобных дисперсных систем, происходящая при введении в них неиндифферентного электролита вследствие снижения абсолютного значения потенциала диффузного слоя или поверхностного потенциала частиц и последующего уменьшения сил электростатического отталкивания.

Коагуляция необратимая – коагуляция, сопровождающаяся образованием фазовых контактов между частицами.

Коагуляция обратимая – коагуляция, при которой между частицами в агрегатах сохраняются прослойки поверхностных слоев (ДЭС, дисперсионная среда, адсорбционный слой).

Коалесценция – коагуляция в эмульсиях, результатом которой является слияние капель. Поверхностная энергия в этом случае уменьшается в основном в результате сокращения площади поверхности дисперсной фазы.

Когезия – взаимодействие между молекулами, ионами внутри одной фазы.

Конденсация капиллярная – конденсация паров в капиллярах (порах) при наличии в них вогнутых менисков жидкого адсорбата, происходящая при более низком давлении, чем конденсация паров той же жидкости на плоской поверхности (описывается уравнением Кельвина).

Контакты коагуляционные – обратимые контакты между частицами дисперсной фазы, при которых между ними сохраняются прослойки поверхностных слоев (дисперсионной среды).

Контакты фазовые – необратимые прочные контакты между частицами, возникающие в результате образования химических связей на площади, существенно превышающей площадь атомных ячеек.

Коэффициент шероховатости – количественная характеристика шероховатости. Определяется как отношение площади поверхности (с учётом её неровностей) к её проекции на плоскость.

Кривая вязкости – зависимость эффективной вязкости от напряжения или скорости сдвига.

Кривая потенциальная – зависимость суммарной энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними.

Кривая распределения объёма пор по размерам (интегральная) – зависимость объёма (кумулятивного) пор от их диаметров (радиусов).

Кривая распределения объёма пор по размерам (дифференциальная) – получают дифференцированием интегральной кривой распределения по диаметру (радиусу) пор.

Кривая (численного) распределения частиц по размерам (интегральная) – зависимость числа (кумулятивного) частиц от их диаметров (радиусов).

Кривая (численного) распределения частиц по размерам (дифференциальная) – получают дифференцированием интегральной кривой распределения по диаметру (радиусу) частиц.

Кривая седиментации – зависимость массы осевших частиц от времени седиментации.

Кривая течения – зависимость скорости деформации от напряжения сдвига или, наоборот.

Кривизна поверхности – удвоенная производная от площади поверхности по объёму элемента дисперсной фазы (количественная характеристика дисперсности).

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) – минимальная концентрация поверхностно-активного вещества в растворе, при которой образуются мицеллы.

Критическая концентрация структурообразования (ККС) – концентрация дисперсной фазы, при которой формируется пространственная структура во всём объёме дисперсной системы.

Ксерогель – высушенный (прокалённый) гель.

Латекс – гидрозоль полимера, получаемый методом эмульсионной полимеризации.

Ленгмюра–Блоджетт плёнки – моно- и полимолекулярные плёнки, получаемые путём переноса монослоев молекул ПАВ с границы раздела жидкость – газ на поверхность твёрдой подложки.

Ленгмюра весы – прибор для измерения поверхностного (двухмерного) давления адсорбционных плёнок.

Ленгмюра частокोल (монослой Ленгмюра) – расположение молекул поверхностно-активного вещества на границе раздела фаз в сплошном мономолекулярном слое, при котором углеводородные радикалы ориентированы перпендикулярно межфазной поверхности.

Лиозоль – ультрамикроретерогенная система (наносистема) с жидкой дисперсионной средой.

Мак-Бена мицеллы – пластинчатые мицеллы, образующиеся в водных растворах поверхностно-активных веществ.

Максвелла модель – реологическая модель упруговязкой жидкости, которую представляют в виде последовательно соединённых элементов (моделей) Гука и Ньютона.

Марангони–Гиббса эффект – движение (течение) в поверхностных слоях, вызываемое градиентом поверхностного натяжения. Неоднородность по поверхностному натяжению обычно обусловлена неодинаковостью состава и температуры на разных участках межфазной поверхности. Течение происходит из области малых в область больших поверхностных натяжений вследствие самопроизвольного уменьшения энергии Гиббса поверхности. Одним из проявлений эффекта является растекание жидкости с меньшим поверхностным натяжением по поверхности жидкости с большим поверхностным натяжением.

Микропористое тело – твёрдое пористое тело с размерами пор, не превышающими ~2 нм.

Микроэмульсия – лиофильная высокодисперсная система жидкость – жидкость, у которой межфазное натяжение не превышает критическое значение (по критерию Ребиндера–Щукина).

Мицелла поверхностно-активного вещества – самопроизвольно образующийся в растворе ассоциат (агрегат) из молекул или ионов ПАВ.

Мицелла поверхностно-активного вещества (прямая) – мицелла ПАВ в воде, в которой полярные группы обращены в сторону дисперсионной среды (воды), а гидрофобные радикалы – внутрь мицеллы.

Мицелла поверхностно-активного вещества (обратная) – мицелла ПАВ в неполярной среде, в которой полярные группы обращены внутрь мицеллы, а гидрофобные радикалы – в сторону дисперсионной среды.

Мицелла гидрофобного золя – частица дисперсной фазы золя, на поверхности которой сформирован двойной электрический слой.

Мицеллообразование (в растворах ПАВ) – образование мицелл (сферических, цилиндрических, пластинчатых и т.д.) в растворах коллоидных ПАВ.

Модифицирование поверхности – лиофилизация или лиофобизация поверхности твёрдых тел, как правило, в результате адсорбции поверхностно-активных веществ.

Моющее действие поверхностно-активных веществ – удаление загрязнений с любых поверхностей в растворах коллоидных ПАВ, основанное на явлениях адсорбции, мицеллообразования и солюбилизации.

Мыла – анионные поверхностно-активные вещества, являющиеся солями карбоновых кислот с радикалами, содержащими 8–20 атомов углерода.

Наноэмульсия – дисперсная система «жидкость–жидкость» с размерами капель до 10 нм.

Натяжение межфазное – поверхностное натяжение на границе раздела двух конденсированных фаз (жидкость–жидкость, твёрдое–жидкость и твёрдое–твёрдое).

Натяжение поверхностное – термодинамическая характеристика поверхности; определяется частной производной от любого термодинамического потенциала по площади поверхности раздела фаз при постоянстве других параметров.

Нефелометрия – метод определения размеров частиц в золях, а также молекулярной массы полимеров, основанный на измерении интенсивности света, рассеянного системой.

Ньютона идеально вязкая жидкость (модель Ньютона) – моделируется демпфером (поршнем с отверстиями), помещённым в цилиндр, заполненный идеально вязкой жидкостью.

Опалесценция – дифракционное рассеяние лучей света частицами ультрамикрорегетерогенных дисперсных систем (золей).

Органозол – ультрамикрорегетерогенная (коллоидная) система, в которой частицы диспергированы в среде органического растворителя.

Пена – лиофобная дисперсная система, в которой газовая фаза диспергирована в жидкой дисперсионной среде.

Пептизация – процесс, обратный коагуляции, в результате которого контакты между частицами в осадке, агрегатах или геле разрушаются и система переходит в состояние свободной дисперсии.

Перегонка изотермическая – укрупнение частиц в результате переноса вещества от мелких частиц к более крупным (из-за неравенства химических потенциалов частиц, обладающих разными размерами), что ведёт к постепенному исчезновению мелких частиц и снижению поверхностной энергии.

Пластичность – способность твёрдообразных тел (дисперсных систем) к течению при механических напряжениях, превышающих предел текучести.

Плёнки поверхностно-активных веществ – адсорбционные плёнки ПАВ на различных границах раздела фаз (например, плёнки Ленгмюра–Блоджетт).

Поверхность гидрофильная – поверхность, смачиваемая водой (краевой угол меньше 90°).

Поверхность гидрофобная – поверхность, не смачиваемая водой (краевой угол больше 90°).

Поверхность раздела фаз – межфазная поверхность, разделяющая две контактирующие фазы.

Подвижность электрофоретическая – отношение скорости движения частиц дисперсной фазы при электрофорезе к напряжённости электрического поля.

Ползучесть – течение структурированной дисперсной системы, при котором пространственная сетка (структура) успевает обратимо восстанавливаться (первый участок на полной реологической кривой, на котором вязкость системы с ростом напряжения сдвига не изменяется и имеет максимальное значение).

Полимеры – высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из множества небольших по размерам одинаковых повторяющихся группировок (мономерных звеньев), соединённых химическими связями.

Полиэлектролиты – полимеры, молекулы которых способны диссоциировать в растворах.

Понижители твёрдости – вещества, при адсорбции которых уменьшается поверхностная энергия тела, что ведёт к снижению его прочности и величины работы диспергирования (проявление эффекта Ребиндера).

Пористость – отношение объёма пор к общему объёму пористого тела (доля пустот в объёме тела) или к массе тела.

Порог быстрой коагуляции – концентрация электролита, при которой все столкновения частиц завершаются их агрегацией.

Порометрия – метод определения распределения объёма пор по размерам, в основе которого лежит измерение объёма жидкости (как правило, ртути), вдавливаемой в пористое тело.

Потенциал седиментации – явление возникновения разности потенциалов по высоте столба суспензии при осаждении частиц, имеющих ДЭС.

Потенциал течения – явление возникновения разности потенциалов при течении дисперсионной среды под действием перепада давления через пористую мембрану, на стенках пор которой имеется ДЭС.

Предел текучести – величина механического напряжения, по достижении которой происходит переход от обратимой деформации к течению деформируемого тела (в дисперсных системах сопровождается разрушением структуры).

Противоионы – ионы ДЭС, компенсирующие заряд потенциалопределяющих ионов, располагающиеся в слое Гельмгольца (адсорбционном слое) и слое Гуи (диффузном слое).

Работа адгезии – работа, затрачиваемая на разрыв адгезионной связи, отнесённая к единице площади поверхности контакта фаз (является термодинамической характеристикой прочности адгезионного соединения).

Работа когезии – работа, затрачиваемая на разрыв когезионной связи, отнесённая к единице площади поверхности.

Равновесие седиментационно-диффузионное – равновесие в дисперсной системе, возникающее при равенстве потоков седиментации и диффузии.

Размер определяющий элемента дисперсной фазы – минимальный размер элемента дисперсной фазы (например, нити, плёнки, частицы).

Давление расклинивающее – избыточное давление, возникающее в тонких плёнках (прослойках) между частицами, равное разности между давлением, с которым эта плёнка действует на ограничивающие её поверхности частиц, и давлением в объёме дисперсионной среды.

Рассеяние света – (см. опалесценция).

Растекание – самопроизвольный процесс течения жидкости по поверхности другой конденсированной фазы (при нулевом краевом угле), в результате чего система переходит в состояние с минимальной энергией Гиббса.

Ребиндера–Шукина критерий лиофильности дисперсных систем – значение критического (максимального) межфазного натяжения, при котором обеспечивается термодинамическая устойчивость дисперсных систем.

Ребиндера эффект – эффект уменьшения прочности твёрдого тела за счёт адсорбционного понижения поверхностной энергии.

Реология – наука о деформации и течении тел под действием механических напряжений.

Реопексия – явление возрастания прочности структуры (вязкости) дисперсной системы при механическом воздействии.

Сдвига напряжение – тангенциальный вид напряжения, создаваемый при действии на тело силы, направленной по касательной к его поверхности, в результате чего возникает деформация сдвига.

Сдвига напряжение критическое – напряжение сдвига, при котором начинается разрушение пространственной структуры в дисперсной системе.

Седиментация – осаждение частиц дисперсной фазы (в гравитационном или центробежном полях).

Седиментация обратная – всплывание частиц дисперсной фазы, обусловленное тем, что их плотность меньше плотности дисперсионной среды.

Сен-Венана–Кулона идеально пластическое тело – моделируется твёрдым телом, находящимся на плоской поверхности, движение которого начинается только при приложении к нему напряжения, превышающего определённое предельное значение – предел текучести.

Силикагель – ксерогель диоксида кремния.

Синерезис – самопроизвольное постепенное упрочнение структуры, сопровождающееся выделением части дисперсионной среды из структурной сетки (старение гелей).

Система грубодисперсная – дисперсная система (например, суспензия), элементы дисперсной фазы которой имеют размеры, превышающие ~10 мкм.

Система дисперсная – система, состоящая из дисперсной фазы и дисперсионной среды (является объектом коллоидной химии).

Система лиофильная дисперсная – самопроизвольно образующаяся термодинамически устойчивая к агрегации высокодисперсная система.

Система лиофобная дисперсная – термодинамически неустойчивая к агрегации дисперсная система с повышенным значением межфазного натяжения (самопроизвольно не образуется).

Система микрогетерогенная – дисперсная система, размеры элементов дисперсной фазы (например, частиц, капель) в которой находятся примерно в интервале $0,1 \div 10$ мкм.

Система монодисперсная – дисперсная система, элементы дисперсной фазы которой (частицы, капли, пузырьки) имеют одинаковый размер.

Система полидисперсная – дисперсная система, элементы дисперсной фазы которой имеют различные размеры.

Система ультрамикрогетерогенная – свободнодисперсная система с размерами частиц (капель) дисперсной фазы от 1 до 100 нм.

Сита молекулярные – пористые кристаллические адсорбенты и катализаторы, обладающие строго регулярной структурой и микропорами, способные адсорбировать только те молекулы, размеры которых не превышают размеры пор.

Среда дисперсионная – сплошная фаза, в которой распределены (диспергированы) частицы (капли, пузырьки) дисперсной фазы.

Слой двойной электрический (ДЭС) – образуется на межфазной границе. Состоит из двух слоёв зарядов противоположного знака. ДЭС возникает в результате преимущественной адсорбции ионов одного знака заряда или диссоциации поверхностных функциональных групп, а также определённого ориентирования полярных молекул на межфазной поверхности.

Слой поверхностный – слой, находящийся на границе двух взаимодействующих фаз и отличающийся по свойствам от свойств каждой из фаз.

Смачивание – поверхностное явление, наблюдаемое на границе раздела трёх фаз, одна из которых является жидкостью.

Солюбилизат – нерастворимое в данном растворителе вещество, сконцентрированное внутри мицелл ПАВ.

Солюбилизатор – поверхностно-активное вещество, образующее мицеллы, способные к солюбилизации.

Солюбилизация – внедрение в состав мицелл ПАВ (растворение во внутренней их части, в ядре) нерастворимых или малорастворимых в дисперсионной среде веществ.

Состав гранулометрический – распределение частиц по размерам, например, в порошках.

Способность термодинамическая реакционная – характеризует способность вещества переходить в какое-либо иное состояние, например, вступать в химическую реакцию. Количественно характеризуется свободной энергией.

Степень полидисперсности – характеристика полидисперсности системы, определяемая, например, как отношение максимального размера частиц к минимальному.

Структура дилатантная – трёхмерная структура, совершенная по расположению частиц, формирующаяся в агрегативно устойчивых дисперсных системах при достижении стеснённых условий (при концентрации, отвечающей перекрыванию поверхностных слоёв частиц дисперсной фазы).

Структура коагуляционно-тиксотропная – обратимая пространственная структура, образующаяся в дисперсных системах при возникновении между частицами коагуляционных или атомных контактов.

Структура конденсационная (кристаллизационная) – прочная необратимая пространственная структура, формирующаяся в дисперсных системах в результате образования фазовых межчастичных контактов во всём объёме дисперсной системы.

Структурообразование – образование пространственной структуры (сетки) в объёме дисперсной системы.

Студни – (см. гели).

Суспензия – седиментационно неустойчивая дисперсная система (микронеоднородная), в которой частицы твёрдой фазы распределены в жидкой дисперсионной среде.

Текучность – величина, обратная вязкости.

Тело жидкообразное – тело (дисперсная система), у которого предел текучести равен нулю.

Тело (адсорбент) макропористое – твёрдое пористое тело, размеры пор которого превышают 200 нм (связнодисперсная система).

Тело (адсорбент) мезопористое (переходнопористое) – твёрдое пористое тело, размеры пор которого лежат в пределах $2 \div 200$ нм.

Тело твердообразное – тело (дисперсная система), течение которого происходит при приложении напряжения, превышающего предел текучести.

Теплота адсорбции дифференциальная – теплота, которая выделяется при адсорбции бесконечно малого количества адсорбата на данной поверхности адсорбента при данной степени её заполнения в пересчёте на 1 моль адсорбата.

Теплота адсорбции (смачивания) изостерическая – дифференциальная теплота адсорбции (смачивания), определяемая по изостерам.

Теплота адсорбции (смачивания) интегральная – количество теплоты, выделяемое при адсорбции (смачивании) данного количества адсорбата на данной поверхности адсорбента.

Тиксотропия – способность структурированной дисперсной системы к самопроизвольному восстановлению структуры (вязкости) после её механического разрушения.

Тиндаля эффект (Тиндаля конус) – проявление рассеяния света высокодисперсными системами. Хорошо заметно либо при пропускании пучка лучей через дисперсную систему при наблюдении сбоку, либо при фокусировании световых лучей внутри коллоидной системы, когда наблюдается светящийся конус – конус Тиндаля.

Точка изоэлектрическая (ИЭТ) – взятый с обратным знаком логарифм концентрации потенциалопределяющих ионов, при которой суммарный электрический заряд на поверхности равен нулю.

Турбидиметрия – метод исследования высокодисперсных систем (например, определение размеров частиц), основанный на измерении оптической плотности.

Угол краевой – количественная характеристика смачивания; определяется как угол между касательной, проведённой через точку контакта трёх фаз к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью другой конденсированной фазы (угол отсчитывается от касательной в сторону смачивающей жидкости).

Угол краевой натекания (оттекания) – статический краевой угол, возникающий при увеличении (уменьшении) капли и отличающийся от равновесного краевого угла.

Угол смачивания – см. краевой угол.

Устойчивость седиментационная – устойчивость дисперсных систем к осаждению дисперсной фазы (вид устойчивости, характеризующий способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по объёму дисперсионной среды).

Устойчивость седиментационная кинетическая – обеспечивается гидродинамическими факторами и количественно характеризуется параметром, обратным константе седиментации.

Устойчивость седиментационная термодинамическая – характеристика седиментационной устойчивости в условиях термодинамического равновесия

(седиментационно-диффузионного равновесия); количественно определяется величиной гипсометрической высоты.

Фаза дисперсная – раздробленная фаза, распределённая в сплошной (дисперсионной) среде.

Фактор устойчивости адсорбционный – обусловлен адсорбцией на межфазной поверхности молекул стабилизатора, в результате чего уменьшается межфазное натяжение и изменяются межмолекулярные взаимодействия между частицами.

Фактор устойчивости сольватный – связан с уменьшением межфазного натяжения вследствие взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой и образованием на поверхности частиц сольватных слоёв, требующих совершения работы для их разрушения при соударении частиц.

Фактор устойчивости структурно-механический – обусловлен формированием на поверхности частиц структурированных адсорбционных слоев из молекул полимеров или длинноцепочечных ПАВ, обладающих механической прочностью, упругостью и высокой вязкостью.

Фактор устойчивости электростатический – обусловлен уменьшением межфазного натяжения при образовании на поверхности частиц двойных электрических слоёв и проявлением сил электростатического отталкивания (при перекрытии ДЭС).

Флокула – агрегат, в котором между частицами нет непосредственного контакта.

Флокулянт – реагент, при введении которого в дисперсной системе происходит флокуляция (чаще всего это полиэлектролиты, молекулы, которых могут связывать частицы “мостиками”).

Флокуляция – образование рыхлых агрегатов из частиц, разделённых прослойками дисперсионной среды.

Флотация – метод обогащения (разделения) руд, основанный на различной смачиваемости частиц ценной и пустой пород; метод очистки сточных вод.

Шероховатость поверхности – наличие на поверхности твёрдых тел неровностей (выступов, впадин).

Эластичность – упругость, развиваемая и исчезающая (в отличие от гуконской) не мгновенно, а во времени.

Электроосмос – движение жидкой среды в порах (капиллярах) под действием приложенного электрического поля.

Электрофорез – движение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды под действием приложенного электрического поля.

Электролит индифферентный – электролит, ионы которого не способны к специфической адсорбции на поверхности частиц дисперсной фазы.

Электролит неиндифферентный – электролит, ионы которого способны к специфической адсорбции в ДЭС.

Эмульсия – дисперсная система жидкость–жидкость, в которой капли одной жидкости диспергированы в другой.

Эмульсия прямая – дисперсная система, в которой капли масла (неполярной жидкости) диспергированы в воде.

Эмульсия обратная – дисперсная система, в которой капли воды диспергированы в масле (неполярной жидкости).

Юнга модуль – характеристика материала, количественно отражающая его упругие свойства; рассчитывается из закона Гука.

Явления капиллярные – явления, обусловленные наличием в капиллярах менисков жидкости (например, капиллярное поднятие, капиллярное опускание жидкостей).

Явления поверхностные – явления, протекающие на границе раздела фаз (в гетерогенных системах) и приводящие к снижению поверхностного (межфазного) натяжения (адсорбция, адгезия, смачивание и др.).

Явления электрокинетические – явления, обусловленные наличием двойных электрических слоёв на межфазной поверхности и их диффузным строением (электрофорез, электроосмос, потенциал течения, потенциал седиментации).

3. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ, ЗАКОНЫ И ПРАВИЛА

Антонова правило – показывает, что межфазное натяжение между двумя взаимно насыщенными жидкостями $\sigma_{3,2}^{\text{нас}}$ равно разности поверхностных натяжений их взаимно насыщенных растворов на границе с воздухом $\sigma_{3,1}^{\text{нас}}$ и $\sigma_{2,1}^{\text{нас}}$:

$$\sigma_{3,2}^{\text{нас}} = \sigma_{3,1}^{\text{нас}} - \sigma_{2,1}^{\text{нас}}$$

Бингама уравнение – описывает реологическое поведение вязкопластических тел:

$$P = P_T + \eta^* \dot{\gamma},$$

где P – напряжение сдвига; P_T – предел текучести; η^* – пластическая вязкость; $\dot{\gamma}$ – скорость деформации.

Больцмана уравнение – описывает распределение ионов в диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС):

$$c_{xi} = c_{0i} \exp\left(-\frac{W_x}{RT}\right),$$

где c_{xi} – концентрация i -го иона в диффузном слое на расстоянии x от границы раздела фаз; c_{0i} – концентрация i -го иона в объёме раствора за пределами диффузного слоя; $W_x = z_i F \varphi_x$ – работа, необходимая для перемещения 1 моль ионов из объёма раствора на расстояние x от границы раздела фаз; z_i – заряд i -го иона; F – число Фарадея; φ_x – электрический потенциал на расстоянии x , который в граничных условиях изменяется от $\varphi_x = \varphi_\delta$ (потенциал диффузного слоя) при $x = \delta$ до $\varphi_x = 0$ при $x = \infty$.

БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) уравнение – описывает изотерму полимолекулярной адсорбции пара:

$$A = \frac{A_\infty C \cdot \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_s}\right]},$$

где A – адсорбция; A_∞ – ёмкость адсорбционного монослоя; C – постоянная уравнения; p – давление пара адсорбата; p_s – давление насыщенного пара адсорбата.

Уравнение БЭТ часто используется при расчёте удельной поверхности $s_{уд}$ адсорбентов, катализаторов и высокодисперсных наполнителей.

Вант-Гоффа уравнение – выражает зависимость осмотического давления π идеальных и разбавленных растворов от их массовой концентрации c и молярной массы растворенного вещества M .

$$\pi = \frac{RT}{M} c$$

Уравнение Вант-Гоффа может быть применено и к разбавленным лиозолям. В этом случае его можно привести к виду:

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT = \frac{c}{m N_A} RT ,$$

где ν – частичная концентрация золя (число частиц в единице объёма); N_A – число Авогадро; m – масса одной частицы.

Из последнего соотношения следует, что осмометрия может быть использована для определения среднего размера частиц.

Венцеля–Дерягина уравнение – отражает влияние шероховатости поверхности твердых тел на их смачивание:

$$\cos\theta_{\text{ш}} = K\cos\theta ,$$

где $\theta_{\text{ш}}$ – равновесный краевой угол на шероховатой поверхности; θ – краевой угол на идеально гладкой поверхности; K – коэффициент шероховатости (отношение фактической площади поверхности с учётом выступов и впадин к её проекции на горизонтальную плоскость), $K > 1$.

Из этого уравнения следует, что шероховатость лиофильных поверхностей улучшает их смачиваемость (значение $\cos\theta$ повышается) и, наоборот, смачиваемость лиофобных поверхностей при наличии шероховатости ухудшается.

Вульфа уравнение (закон) вытекает из стремления поверхностной энергии к минимуму, что влияет на равновесную форму тел (частиц). В соответствии с этим законом в случае кристаллических тел поверхностное натяжение их граней пропорционально расстоянию l от центра кристалла:

$$\frac{\sigma_1}{l_1} = \frac{\sigma_2}{l_2} = W ,$$

где σ_1 и σ_2 – поверхностное натяжение граней 1 и 2 кристалла; W – константа Вульфа.

Из уравнения следует, что поверхность граней кристаллических тел будет тем меньше, чем больше l .

Геллера уравнение – используется при определении размеров частиц методом турбидиметрии в дисперсных системах, не подчиняющихся уравнению Рэлея, если их диаметр не превышает $1/3$ длины волны падающего света λ .

В соответствии с этим уравнением:

$$D = k\lambda^{-n} \text{ и } \tau = k'\lambda^{-n} ,$$

где D – оптическая плотность; k, k' – константы, не зависящие от длины волны; λ – длина волны падающего света; n – показатель степени; τ – параметр, характеризующий способность системы рассеивать свет (мутность).

Гаркинса растекания коэффициент (f) – показывает возможность растекания жидкости по поверхности твердого тела либо по поверхности другой жидкости. При растекании жидкости по поверхности твёрдого тела:

$$f = W_a - W_k = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,1} - \sigma_{2,3} ,$$

где W_a – работа адгезии; W_k – работа когезии; $\sigma_{3,1}$ – поверхностное натяжение на границе раздела твёрдое тело–газ; $\sigma_{2,1}$ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–газ; $\sigma_{2,3}$ – межфазное натяжение на границе раздела жидкость–твёрдое тело.

Гельмгольца–Смолуховского уравнение – отражает зависимость линейной скорости U_0 перемещения частиц при электрофорезе, а также скорости движения дисперсионной среды при электроосмосе от значения электрокинетического потенциала ζ :

$$U_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 E \zeta}{\eta},$$

где ε – относительная диэлектрическая проницаемость дисперсионной среды; ε_0 – электрическая постоянная; E – напряжённость электрического поля; η – вязкость дисперсионной среды.

Уравнение Гельмгольца–Смолуховского позволяет рассчитать по экспериментальным данным электрофореза или электроосмоса значение электрокинетического потенциала (ζ -потенциала). При электроосмосе более удобной формой уравнения для расчёта дзета-потенциала является следующая:

$$\zeta = \frac{U_0 \eta}{\varepsilon\varepsilon_0 E} = \frac{\eta \kappa v}{\varepsilon\varepsilon_0 I},$$

где κ – удельная электропроводность дисперсионной среды; v – объёмная скорость течения дисперсионной среды; I – сила тока.

Генри уравнение (закон) – описывает изотерму адсорбции из разбавленных растворов или паров адсорбата при низких давлениях. В этом случае величина абсолютной адсорбции A прямо пропорциональна концентрации c (давлению p) адсорбата в объёме:

$$A = K_{\Gamma} c \text{ или } A = K_{\Gamma} p,$$

где A – адсорбция; p – давление адсорбата в газовой фазе; c – концентрация адсорбата в растворе; K_{Γ} – константа Генри, т.е. коэффициент распределения вещества при $c \rightarrow 0$ ($p \rightarrow 0$).

Гиббса правило фаз для дисперсных систем – рассматривает дисперсность как самостоятельный термодинамический параметр системы, при изменении которого происходит изменение других термодинамических свойств системы. Учитывая это, правило фаз Гиббса для дисперсных систем принимает вид:

$$f = K - \Phi + 3 ,$$

где f – число степеней свободы; K – число компонентов в системе; Φ – число фаз в системе.

Гиббса фундаментальное адсорбционное уравнение – в общем виде выражает взаимосвязь между величиной избыточной (гиббсовской) адсорбции Γ компонентов системы и поверхностным натяжением σ :

$$-d\sigma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i ,$$

где μ_i – химический потенциал компонента i .

В этом уравнении Γ_i определяется как избыток числа молей компонента i в объеме поверхностного слоя по сравнению с числом молей этого компонента в таком же объеме раствора, отнесенный к единице площади поверхности адсорбента.

Гиббса адсорбционное уравнение (частное выражение фундаментального адсорбционного уравнения) применимо при адсорбции из бинарных разбавленных растворов или при низких давлениях паров адсорбата.

При адсорбции неэлектролитов оно принимает вид:

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_i} \right) ,$$

где c_i – равновесная концентрация компонента i в объемной фазе (при адсорбции газов и паров вместо концентрации используется давление адсорбата).

Для электролитов при их диссоциации в полярном растворителе и отсутствии последнего в поверхностном слое:

$$\Gamma = -\frac{c_{\pm}^{\nu}}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_{\pm}^{\nu}} \right) ,$$

где Γ – гиббсовская адсорбция; c_{\pm} – средняя ионная концентрация ионов в растворе; ν – стехиометрический коэффициент электролита ($\nu = \nu_+ + \nu_-$).

Гиббса–Гельмгольца уравнение – отражает взаимосвязь полной поверхностной энергии (внутренней энергии единицы поверхностного слоя) U_s с поверхностным натяжением σ . В соответствии с уравнением Гиббса–Гельмгольца полная поверхностная энергия больше поверхностного натяжения на величину теплоты образования единицы площади поверхности q_s ($q_s > 0$):

$$U_s = \sigma + q_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$$

Гуи–Чепмена уравнение – описывает зависимость электрического потенциала φ в диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС) от расстояния x (от слоя Гельмгольца).

Для слабозаряженных поверхностей (при потенциале диффузного слоя $\varphi_\delta < 25$ мВ) это уравнение имеет вид:

$$\varphi_x = \varphi_\delta e^{(-\kappa x)},$$

где φ_δ – потенциал диффузного слоя; φ_x – потенциал на расстоянии x ; κ – параметр, обратный толщине диффузного слоя λ ; δ – толщина слоя Гельмгольца.

В случае сильнозаряженных поверхностей и больших расстояний от поверхности:

$$\varphi_x = \frac{4RT}{zF} \gamma \exp(-\kappa x),$$

где F – постоянная Фарадея; z – заряд противоиона; γ – коэффициент.

$$\gamma = \frac{\exp \left[\frac{zF\varphi_\delta}{2RT} \right] - 1}{\exp \left[\frac{zF\varphi_\delta}{2RT} \right] + 1}$$

Дерягина уравнение (закон) – отражает зависимость порога быстрой коагуляции дисперсных систем (критической концентрации электролита, вызывающей быструю коагуляцию), на поверхности частиц которых имеются двойные электрические слои (ДЭС), от заряда z ионов электролита, имеющих тот же знак, что и противоионы. Закон соблюдается при концентрационном механизме электролитной коагуляции сильнозаряженных систем, протекающей вследствие сжатия диффузной части ДЭС. В соответствии с законом Дерягина взаимосвязь порога быстрой коагуляции $c_{кр}$ с зарядом ионов z в этом случае выражается соотношением:

$$c_{кр} = \frac{const}{z^6}$$

Дубинина–Радушкевича уравнение – является частным выражением общего уравнения изотермы адсорбции, которое даёт теория объёмного заполнения микропор. Оно выполняется при распределении Гаусса адсорбционного объёма и его обычно записывают в виде:

$$\ln A = \ln A_0 - B \frac{T^2}{\beta^2} \left[\ln \frac{p_s}{p} \right]^2,$$

где A – адсорбция; A_0 – максимальная адсорбция; B – константа, характеризующая энергию адсорбции; β – коэффициент аффинности; p_s – давление насыщенного пара адсорбата; p – равновесное давление пара адсорбата над поверхностью адсорбента.

Дюкло–Траубе правило – отражает влияние размеров углеводородного радикала в молекулах поверхностно-активных веществ (ПАВ) на их адсорбционную способность (поверхностную активность g) из водных растворов. Согласно этому правилу, поверхностная активность в гомологических рядах жирных кислот, спиртов, аминов и других истинно растворимых ПАВ повышается приблизительно в 3,2 раза при увеличении углеводородной цепи на одну метиленовую ($-\text{CH}_2-$) группу:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} \approx 3,2,$$

где n – число метиленовых групп в углеводородном радикале.

Правило Дюкло–Траубе выполняется лишь для водных растворов ПАВ и указанное возрастание g в 3,2 раза имеет место при температуре 20 °С. При повышении температуры возрастание поверхностной активности при увеличении длины неполярной цепочки в молекулах ПАВ становится меньше. При адсорбции ПАВ из растворов в неполярных растворителях их поверхностная активность с увеличением длины углеводородного радикала, наоборот, уменьшается (обращение правила Дюкло–Траубе).

Дюпре уравнение – является термодинамическим уравнением, связывающим работу адгезии W_a (количественная характеристика прочности адгезионной связи) с поверхностным натяжением взаимодействующих конденсированных фаз (например, твёрдого тела и жидкости) и межфазным натяжением:

$$W_a = \sigma_{3,1} + \sigma_{2,1} - \sigma_{3,2},$$

где W_a – работа адгезии; $\sigma_{3,1}$ – поверхностное натяжение на границе раздела твёрдое тело–газ; $\sigma_{2,1}$ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–газ; $\sigma_{3,2}$ – межфазное натяжение твёрдого тела на границе с жидкостью.

Из уравнения Дюпре следует, что адгезионное взаимодействие будет тем сильнее, чем ближе по природе конденсированные фазы (чем меньше $\sigma_{3,2}$).

Дюпре–Юнга уравнение – показывает взаимосвязь количественных характеристик адгезии (работы адгезии W_a) и смачивания (краевого угла θ):

$$W_a = \sigma_{2,1}(1 + \cos\theta),$$

где W_a – работа адгезии; $\sigma_{2,1}$ – поверхностное натяжение жидкости на границе с газом; θ – краевой угол (угол смачивания).

Из уравнения Дюпре–Юнга следует, что максимальное значение W_a достигается при полном смачивании поверхности твёрдого тела ($\theta = 0^0$) и в этом случае работа адгезии равна работе когезии W_k смачивающей жидкости.

Жюрена уравнение – позволяет рассчитать высоту поднятия (опускания) h жидкости в цилиндрическом капилляре или между пластинами (в плоском капилляре). Для цилиндрических капилляров (сферического мениска) уравнение имеет вид:

$$h = \frac{2\sigma}{r_m(\rho - \rho_0)g} = \frac{2\sigma\cos\theta}{r_k(\rho - \rho_0)g},$$

где σ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–газ; θ – угол смачивания материала капилляра жидкостью; r_m – радиус мениска; r_k – радиус капилляра; g – ускорение свободного падения; ρ – плотность жидкости; ρ_0 – плотность газовой фазы.

При поднятии (опускании) жидкости между пластинами (цилиндрический мениск) уравнение принимает вид:

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{d(\rho - \rho_0)g},$$

где d – расстояние между пластинами.

Кельвина (Томсона) уравнение – отражает влияние дисперсности (кривизны поверхности) на давление насыщенных паров.

При сферической кривизне поверхности уравнение имеет вид:

$$\ln \frac{p_r}{p_s} = \pm \frac{2\sigma \cdot V_M}{RT r},$$

где p_r и p_s – давление насыщенного пара над искривленной и плоской поверхностью, соответственно; V_M – молярный объём.

Из уравнения следует, что при положительной кривизне поверхности, например, над каплями жидкости, давление насыщенного пара над ними будет тем больше, чем меньше их размеры (больше кривизна). При отрицательной кривизне (например, в капиллярах при смачивании их жидкостью) будет наблюдаться обратная зависимость: при уменьшении радиуса кривизны давление насыщенных паров p_r будет понижаться. В этом случае для сфериче-

ского вогнутого мениска в капилляре радиуса r_k уравнение Кельвина принимает вид:

$$\ln \frac{p_s}{p_r} = \frac{2\sigma V_M \cos \theta}{RT r_k},$$

где θ – краевой угол (угол смачивания).

Кена правило – показывает, какой по знаку заряд будет находиться на межфазной поверхности при образовании двойного электрического слоя (ДЭС) в дисперсных системах, в которых фазы не могут обмениваться зарядами. В этом случае механизм образования ДЭС связан с ориентацией полярных молекул на межфазной границе и, согласно этому правилу, положительно заряжается та фаза, диэлектрическая проницаемость которой больше. Поскольку водная среда имеет высокую диэлектрическую проницаемость, то многие вещества при контакте с ней заряжаются отрицательно.

Лапласа уравнение – в общем виде оно отражает взаимосвязь между избыточным внутренним давлением Δp в теле и кривизной его поверхности (дисперсностью):

$$\Delta p = \sigma \frac{ds}{dV},$$

где σ – поверхностное натяжение; $\frac{ds}{dV}$ – производная от площади поверхности тела по его объёму (удвоенная кривизна поверхности).

Из этого уравнения следует, что в зависимости от знака кривизны, давление внутри тела с искривленной поверхностью может стать как выше (при положительной кривизне), так и ниже (при отрицательной кривизне) по сравнению с давлением в нём в отсутствии кривизны. Для сферических тел радиусом r уравнение принимает вид:

$$\Delta p = \pm \frac{2\sigma}{r}$$

Для тел с поверхностью неправильной формы избыточное внутреннее давление определяется как:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где $\frac{1}{r_1}$ и $\frac{1}{r_2}$ – кривизны главных нормальных сечений.

Лапласа гисометрический закон (уравнение) – отражает распределение частиц по высоте столба дисперсных систем при установлении в них седиментационно-диффузионного равновесия:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = - \frac{m_{от}gh}{k_B T} = - \frac{V(\rho - \rho_0)gh}{k_B T},$$

где v_h – частичная концентрация на заданной высоте; v_0 – частичная концентрация на нулевой высоте; $m_{от}$ – масса частицы дисперсной фазы; g – ускорение свободного падения; h – высота; k_B – константа Больцмана; T – температура; V – объем частицы дисперсной фазы; ρ – плотность дисперсной фазы; ρ_0 – плотность дисперсионной среды.

Ленгмюра уравнение – описывает изотерму мономолекулярной локализованной адсорбции на энергетически однородной поверхности и в случае адсорбции из газовой фазы имеет вид:

$$A = A_{\infty} \frac{Kp}{1+Kp},$$

где A_{∞} – ёмкость адсорбционного моно слоя; K – константа адсорбционного равновесия; p – равновесное давление адсорбата.

При адсорбции из растворов уравнение Ленгмюра принимает следующий вид:

$$A = A_{\infty} \frac{Kc}{1+Kc},$$

где c – концентрация адсорбата.

Леннарда–Джонса уравнение – описывает зависимость энергии взаимодействия U двух атомов (молекул) от расстояния между ними r . Если их притяжение друг к другу обуславливается дисперсионным взаимодействием, то:

$$U(r) = \frac{b}{r^{12}} - \frac{C}{r^6},$$

где b – константа, определяемая отталкиванием атомов при перекрывании электронных оболочек; C – константа дисперсионного взаимодействия.

Липпманна уравнения – отражают термодинамическое соотношение между поверхностной и электрической энергиями при образовании двойного электрического слоя (ДЭС) в гетерогенных системах.

Первое уравнение Липпманна – отражает взаимосвязь поверхностного натяжения σ и электрического потенциала поверхности ϕ :

$$\frac{d\sigma}{d\varphi} = -q_s ,$$

где q_s – плотность поверхностного заряда.

Из него следует, что если знаки электрического потенциала и заряда одинаковы, то образование ДЭС сопровождается понижением поверхностного натяжения и чем выше (по абсолютной величине) будет φ , тем меньше становится значение σ .

Второе уравнение Липпманна – позволяет рассчитать дифференциальную ёмкость C двойного электрического слоя, если известна зависимость поверхностного натяжения от величины электрического потенциала:

$$C = -\frac{dq_s}{d\varphi} = -\frac{d^2\sigma}{d\varphi^2} ,$$

где q_s – плотность поверхностного заряда.

Значение ёмкости ДЭС C можно рассчитать, определив зависимость σ от φ .

Мартина уравнение – описывает реологическое поведение растворов полимеров в области средних концентраций c (до 20 мас. %):

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] \exp(K_M [\eta] c) ,$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора; $[\eta]$ – характеристическая вязкость; K_M – постоянная Мартина.

Ньютона уравнение (закон) – выражает зависимость напряжения сдвига P от скорости деформации сдвига $\dot{\gamma}$ или градиента скорости течения $\frac{du}{dx}$ жидкостей и газов при их ламинарном течении:

$$P = \eta \cdot \dot{\gamma} \text{ или } P = \eta \frac{du}{dx} ,$$

где η – вязкость жидкости.

Одена уравнение – выражает массу частиц m_i полидисперсной системы, осевших в гравитационном поле в процессе седиментации к данному произвольному моменту времени τ_i :

$$m_i = m_{0i} + \left(\frac{dm_i}{d\tau}\right)_{\tau_i} \tau_i ,$$

где m_{0i} – масса частиц, полностью осевших к моменту времени τ_i .

Уравнение Одена лежит в основе построения кривых распределения частиц по размерам.

Оствальда-Вейля уравнения – являются эмпирическими реологическими уравнениями, описывающими зависимость напряжения сдвига P или ньютоновской вязкости η от скорости деформации $\dot{\gamma}$ стационарных жидкообразных (неньютоновских) систем:

$$P = k \cdot \dot{\gamma} \text{ и } \eta = \frac{P}{\dot{\gamma}} = k \cdot \dot{\gamma}^{n-1},$$

где k и n – константы для данной системы.

Перкеля–Алмана уравнение – описывает зависимость максимальной адсорбции A_{max} на твердой поверхности из растворов полимеров от их молекулярной массы M и характера расположения макромолекул на межфазной границе:

$$A_{max} = k \cdot M^a,$$

где k – константа пропорциональности; a – параметр, зависящий от конформации адсорбированных макромолекул и ориентации их на поверхности адсорбента.

Если макромолекулы принимают конформацию вытянутых цепей и плоско ориентированы на поверхности адсорбента, то $a = 0$. При такой же конформации, но перпендикулярном к межфазной поверхности расположении макромолекул, значение $a = 1$. Если полимерные молекулы находятся на поверхности твердого адсорбента в виде петель или деформированных клубков, параметр a имеет промежуточное значение от 0 до 1.

Пуазейля уравнение – связывает объемную скорость истечения жидкости через капилляр с его радиусом r , длиной l , разностью давлений на концах капилляра Δp и динамической вязкостью η жидкости при ламинарном режиме течения:

$$\frac{V}{\tau} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l},$$

где V – объем жидкости, вытекающей из капилляра за время τ .

Пуассона уравнение – выражает взаимосвязь между электрическим потенциалом φ и объёмной плотностью заряда ρ :

$$\nabla^2 \varphi = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon \varepsilon_0},$$

где ∇^2 – оператор Лапласа; x, y, z – пространственные координаты.

Пуассона–Больцмана уравнение – результат подстановки уравнения Больцмана в уравнение Пуассона, если объёмную плотность заряда в диффузном слое представить как сумму зарядов ионов единицы объёма:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{F}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i z_i c_{0i} \exp\left(-\frac{\varphi x z_i F}{RT}\right),$$

где F – постоянная Фарадея; z_i – заряд i -го иона; c_{0i} – концентрация i -го иона в объёме раствора за пределами диффузного слоя; φ_x – электрический потенциал на расстоянии x .

Уравнение Пуассона–Больцмана является основным уравнением в теории двойного электрического слоя, которое используется (после интегрирования) для нахождения соотношения, описывающего зависимость φ от x в диффузной части ДЭС (см., например, уравнение Гуи–Чепмена, с. 28).

Ребиндера уравнение для работы диспергирования:

$$W = W_{\text{деф}} + W_n = kV + \sigma \Delta s = d^2(k_1 d + k_2 \sigma),$$

где W – полная работа, затрачиваемая на диспергирование конденсированных тел; $W_{\text{деф}}$ – работа деформирования тела; W_n – работа образования новой поверхности при диспергировании; k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности; V – объём тела; Δs – площадь образовавшейся поверхности, d – линейный размер частиц, образующихся в процессе диспергирования.

Из уравнения Ребиндера следует, что при больших размерах тел (на первом этапе диспергирования) работа W , в основном, затрачивается на их упругое и пластическое деформирование ($k_1 d \gg k_2 \sigma$). При малых размерах частиц, наоборот, $k_1 d \ll k_2 \sigma$ и значение W определяется преимущественно составляющей W_n , т.е. работой по преодолению когезионных сил (зависит от σ).

Ребиндера правило уравнивания полярностей – гласит, что из растворов преимущественно адсорбируются вещества, имеющие промежуточную полярность между полярностями контактирующих фаз (адсорбентом и растворителем). В этом случае в процессе адсорбции происходит уменьшение

(«сглаживание») разности полярностей этих фаз и молекулы или ионы адсорбата располагаются на межфазной поверхности таким образом, что достигается минимальное значение межфазного натяжения. Наиболее полное «сглаживание» полярностей происходит при адсорбции поверхностно-активных веществ, молекулы которых имеют дифильное строение.

Ребиндера–Шукина уравнение – позволяет рассчитать критическое межфазное натяжение $\sigma_{кр}$, при котором возможно самопроизвольное образование дисперсных систем путём диспергирования:

$$\sigma_{кр} = \gamma \frac{k_B T}{a^2},$$

где γ – безразмерный коэффициент; a – средний размер частиц.

Лиофильными (самопроизвольно образующимися и термодинамически устойчивыми) являются те дисперсные системы, у которых межфазное натяжение $\sigma \leq \sigma_{кр}$. Дисперсные системы, у которых $\sigma > \sigma_{кр}$ относят к лиофобным термодинамически неустойчивым дисперсным системам.

Стокса закон – описывает взаимосвязь между коэффициентом вязкого сопротивления (коэффициентом трения) B и радиусом r сферических частиц в условиях ламинарного обтекания их средой:

$$B = 6\pi\eta r,$$

где η – вязкость среды.

Закон Стокса позволяет получить уравнение, которое описывает зависимость скорости седиментации u сферических частиц (капель) дисперсной фазы в гравитационном поле от их радиуса r и плотности ρ , а также от плотности дисперсионной среды ρ_0 и её вязкости η :

$$u = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta},$$

где g – ускорение свободного падения.

Фаянса–Панета правило – соблюдается при образовании двойного электрического слоя в результате избирательной адсорбции ионов из дисперсионной среды. Согласно этому правилу, преимущественно адсорбируются те ионы, которые входят в состав кристаллической решётки частиц дисперсной фазы.

Хаггинса уравнение – отражает зависимость приведенной вязкости растворов полимеров от их массовой концентрации c (в области разбавленных растворов):

$$\frac{\eta_{уд}}{c} = [\eta] + K'[\eta]^2 c ,$$

где $\frac{\eta_{уд}}{c}$ – приведённая вязкость раствора; $\eta_{уд}$ – удельная вязкость; K' – вискозиметрическая константа Хаггинса; $[\eta]$ – характеристическая вязкость.

В уравнении Хаггинса параметры K' и $[\eta]$ отражают термодинамическое сродство между полимером и растворителем (взаимодействие между ними). При усилении взаимодействия между молекулами растворителя и полимера значение константы K' уменьшается, а величина $[\eta]$, наоборот, растёт.

Шишковского уравнение – выражает зависимость поверхностного натяжения растворов ПАВ от их концентрации c :

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty} RT \ln(1 + Kc) ,$$

где σ – поверхностное натяжение раствора поверхностно-активного вещества; σ_0 – поверхностное натяжение растворителя; A_{∞} – предельная величина адсорбции при образовании мономолекулярного слоя на границе раствор–газ (воздух); K – константа адсорбционного равновесия.

Штаудингера уравнение – выражает зависимость удельной вязкости $\eta_{уд}$ разбавленного раствора жесткоцепного полимера от его молекулярной массы M и концентрации c :

$$\eta_{уд} = KMc ,$$

где K – константа для данного полимергомологического ряда в данном растворителе.

Шульце–Гарди правило – показывает установленную эмпирически зависимость порогов быстрой концентрационной коагуляции сильнозаряженных дисперсных систем, вызванной добавками электролита, от заряда ионов (противоионов), вызывающих коагуляцию. В соответствии с этим правилом значения порогов коагуляции для электролитов с одно-, двух- и трёхзарядными противоионами находятся в соотношении $1: \frac{1}{20}: \frac{1}{500}$.

Эйнштейна уравнение для коэффициента диффузии – отражает взаимосвязь коэффициента диффузии D частицы с ее коэффициентом трения B и температурой (кинетической энергией частицы):

$$D = \frac{k_B T}{B}$$

Для сферических частиц радиуса r и с учётом закона Стокса это уравнение принимает вид:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r},$$

где η – вязкость среды.

Эйнштейна уравнение для вязкости дисперсных систем – описывает зависимость вязкости от объёмной доли дисперсной фазы φ . Для систем с частицами сферической формы:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi),$$

где η и η_0 – вязкость дисперсной системы и дисперсионной среды соответственно; α – коэффициент, зависящий от формы частиц дисперсной фазы.

Для сферических частиц коэффициент α имеет минимальное значение (2,5). С увеличением анизотричности частиц величина коэффициента α растёт. Уравнение Эйнштейна выполняется для разбавленных дисперсных систем, относящихся к ньютоновским жидкостям (их вязкость не зависит от напряжения или скорости сдвига).

Эйнштейна–Смолуховского уравнение – даёт взаимосвязь между среднеквадратичным сдвигом $\bar{\Delta}$ частиц по выбранному направлению за время τ и коэффициентом диффузии D :

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}$$

Для сферических частиц радиуса r и с учётом уравнения Эйнштейна для коэффициента диффузии это уравнение принимает вид:

$$\bar{\Delta} = \left(\frac{k_B T \tau}{3\pi\eta r} \right)^{1/2},$$

где η – вязкость среды.

Юнга уравнение – отражает равновесие между фазами при смачивании и позволяет рассчитать количественную характеристику смачивания – косинус краевого угла (угла смачивания) $\cos\theta$. При смачивании жидкостью, например, поверхности твёрдого тела, это уравнение имеет вид:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{3,2}}{\sigma_{2,1}},$$

где $\sigma_{3,1}$ – поверхностное натяжение на границе раздела твёрдое тело–газ;
 $\sigma_{3,2}$ – межфазное натяжение на границе раздела твёрдое тело–жидкость;
 $\sigma_{2,1}$ – поверхностное натяжение на границе раздела жидкость–газ.